TRANSLUCENT SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

Patent number:

JP4221630

Publication date:

1992-08-12

Inventor:

OGAWA KAZUFUMI (JP); MINO NORIHISA (JP); SOGA SANEMORI (JP)

Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)

Classification:

- international:

B32B7/02; B32B17/10

- european:

Application number: JP19900405755 19901225

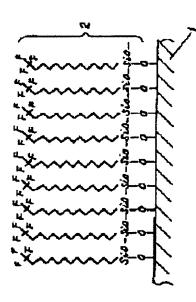
Priority number(s): JP19900405755 19901225; JP19950229102 19950906; US19950431578 19950501

View INPADOC patent family

Report a data error here

Abstract of JP4221630

PURPOSE: To improve a stainproof effect, water repellancy and oil repellancy without spoiling essential gloss of translucent glass, by forming carbon fluoride monomolecular film on the surface of the translucent glass having an extremely thin film thickness of a nanometer level. CONSTITUTION: A natural oxide film is formed on the surface of front glass and a large number of hydroxyl groups are contained in the oxidized surface. Therefore, one layer of a chemical adsorption monomolecular film 2 is formed on the surface of the front glass 1 through a siloxane bond under a state where dehydrochloric acid reaction between chlorine of a identicalSiCl group of a substance containing a carbon fluoride group and chlorosilane group and the hydroxyl group is performed and the monomolecular film 2 containing fluorine is bonded chemically to the surface of a glass extended over the whole of the surface of the front glass. In this instance, defogging front glass where one side surface has water repellancy, oil repellancey and stainproof monomolecular film and the other surface has the hydrophilic hydroxyl group, is obtained by removing a hydrophilic film by washing the same with water after completion of adsorption by a method wherein an aqueous solution of polyvinyl alcohol is applied and formed onto the surface, which is desirous of leaving as it is hydrophilic, as an organic solvent-resistant and hydrophilic film.



BEST AVAILABLE COPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平4-221630

(43)公開日 平成4年(1992)8月12日

技術表示箇所

(51) Int.Cl.5

B 3 2 B 17/10

識別配号

庁内整理番号

7148-4F

7/02

103

7188-4F

審査請求 未請求 請求項の数12(全 6 頁)

(21)出願番号

特爾平2-405755

(22)出願日

平成2年(1990)12月25日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 美濃 規央

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 曽我 眞守

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍜治 明

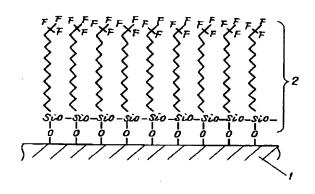
(54)【発明の名称】 透光性基体およびその製造方法

(57)【要約】

(修正有)

【構成】本発明においては、化学吸着法を用いることにより、きわめて薄いナノメータレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を透光性基体表面に、透光性基体本来の光沢及び透明性を損なうことなく、形成できる。またこの流水性基を有する単分子膜が、末端にフッ化炭素系単分子膜であると撥水撥油性にも優れており、表面の防汚効果を高めることが可能となる。さらに一方の面には飛水防汚性化学吸着単分子膜2を形成し、他の面には親水性基の化学吸着単分子膜2も形成でき、透光性基体の両面で異なる性質を有する基体も提供できる。

【効果】防曇性で撥水撥油防汚効果の高い透光性基体を 提供できる効果がある。



20

1

【特許請求の範囲】

飛水性基を含む化学吸着単分子膜が、少 【請求項1】 なくとも一方の表面に形成されていることを特徴とした 透光性基体。

【請求項2】 **院水性基を含む化学吸着単分子膜が、シ** ロキサン結合を介していることを特徴とした、請求項1 記載の透光性基体。

【請求項3】 廃水性基を含む化学吸着単分子膜が、少 なくともシロキサン系単分子膜を介して表面に形成され ていることを特徴とする、請求項2記載の透光性基体。

【請求項4】 片面に溌水性基を含む化学吸着単分子膜 が表面に形成されており、他の面が親水性基を含む化学 吸着単分子膜で被われていることを特徴とした透光性基 体。

【請求項5】 浇水性基が、含弗素炭化水素基であるこ とを特徴とする、請求項1~4何れかに記載の透光性基

【請求項6】 親水性基が、水酸基であることを特徴と する、請求項4記載の透光性基体。

【請求項7】 成形加工の終了した透光性基体の少なく とも一方の面に、一端に反応性シラン基を有し、他端に 溌水性基を有するシラン系界面活性剤を溶かした有機溶 媒に前記透光性基体を接触し、前記シラン系界面活性剤 よりなる化学吸着単分子膜を前記透光性基体表面全体に 亘り形成する工程を含むことを特徴とする透光性基体の 製造方法。

【請求項8】 成形加工の終了した透光性基体の少なく とも一方の面に、クロロシリル基を含む物質を混ぜた非 水系溶媒に接触させる接触工程、前記接触工程後前記透 光性基体上の未反応のクロロシリル基を含む物質を非水 系有機溶媒を用い洗浄除去する洗浄工程、前記洗浄工程 後水分と反応させ前記透光性基体上にシロール基を含む 物質よりなる単分子膜を形成するシロール形成工程、前 記シロール形成工程後一端に反応性シラン基を有し他端 に飛水性基を含むシラン系界面活性剤を用い、前記シロ ール基を含む単分子膜上に化学吸着単分子吸着膜を累積 する化学吸着単分子膜累積工程を含むことを特徴とする 透光性基体の製造方法。

【請求項9】 シロール形成工程と化学吸着単分子膜累 積工程との間に、透光性基体の一方の面を水溶性被膜で コートする塗布工程を経ることを特徴とした、請求請求 項8記載の透光性基体の製造方法。

【請求項10】 反応性シラン基が、クロロシラン基で あることを特徴とする、請求項7又は8何れかに記載の 透光性基体の製造方法。

【請求項11】 シラン系界面活性剤が、CF3-(C F₂) - (R) - SiCl X₂- (nは0または整 数、mは0または1、Rは炭素数1以上のメチレン基、 含ピニレン基の炭素数1以上のメチレン基、含エチニレ ン基の炭素数1以上のメチレン基、含シリコン原子の炭 50 とも一方の表面に形成された透光性基体を提案するもの

素数1以上のメチレン基または含酸素原子の炭素数1以 上のメチレン基の何れか、Xは水素原子、低級アルキル 基または低級アルコキシ基、pは0~2の整数)である ことを特徴とした、請求請求項7又は8何れかに記載の 透光性基体の製造方法。

【請求項12】 クロロシリル基を含む物質が、SiC 14, SiHCl3, SiH2Cl2, C1- (SiCl2 O) - SiCl₃ (nは整数) の何れかであることを特 徴とした、請求請求項8記載の透光性基体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、透光性基体に関し、さ らに詳しくは、乗り物のもしくは建物等の窓、乗り物の フロントガラス、光学レンズ、眼鏡用レンズ等のように 撥水撥油防汚効果が要求される透光性基体に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、例えばガラス等の透光性基体の汚 れを防止するためには、表面をできるだけ滑らかにする 方法、表面に例えば弗素系被膜等の保護膜を塗布する方 法等が提案されている。また、透光性基体表面の曇を防 止するには、親水性のポリマーをコートする方法もしく は透光性基体中あるいは透光性基体表面にヒーターを設 置する方法等が用いられている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】透光性基体の汚れが水 滴に起因する場合には、例えばヒーター設置により昼止 め効果は働く。しかしヒーターの電源が必要であり、又 埋没もしくは表面に設置されたヒーターが透光性基体の 等明度を妨げるという課題があった。また、例えば親水 性のポリマー等を塗布する手法は比較的簡便であるが、 効果は一時的であり、透光性基体表面を擦ると簡単に親 水性ポリマーが剥がれてしまう課題があった。

【0004】汚れの原因が水滴以外の場合には、これら の手法はほぼ無意味であり、透光性基体の表面に弗素系 被膜の保護膜を塗布する方法が提案されているが、透光 性基体と弗素系保護膜との密着性が弱く簡単に剥がれ、 又弗素系保護膜自体の不透明性で透光性基体が曇るとい う課題があり、他の保護膜材料では透明性及び密着性は 向上するが、汚れ成分を簡単に拭い取れないという課題 があった。従って、透光性基体の表面をできるだけ滑ら かにする方法が実用的であるが、滑らかにするには限界 があり、結局積極的に汚れ防止や溌水溌油性処理を施し た透光性基体はないという課題があった。

【0005】本発明の目的は、汚れが付着しないか、例 え付着しても簡単に除去されるような廃水性と防汚効果 の高い透光性基体を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため 本発明は、発水性基を含む化学吸着単分子膜が、少なく

である。

[0007]

【作用】本発明の透光性基体は、基体表面に形成された 化学吸着単分子膜がナノメータレベルの膜厚できわめて 薄いため、基体本来の透光性を損なうことがない。ま た、本発明の化学吸着単分子膜は深水性を有するため、 表面の防汚効果を高めることが可能である。さらに、透 光性基体の一方の面に流水性基を有する化学吸着単分子 膜を形成し、透光性基体の他方の面に親水性基を含む化 学吸着単分子膜を形成すると、一方の面は飛水防汚効果 と他方の面には防曇効果を有した透光性基体が提供でき る.

[0008]

【実施例】一般の透光性基体材料には、ガラスもしくは プラスティックが供される。 基体材料がガラスであると 表面に例えば水酸基のような親水性基を含み、また基体 材料がプラスティック材料でも簡単に酸化処理を行うこ とで表面を親水性にすることができる。そこで、一端に 反応性シラン基を有する炭素鎖を含む分子を溶解した非 水系有機溶媒に接触すると、表面の親水性基の活性水素 と反応性シラン基とが反応し、含珪素化学結合を介して 単分子膜を形成する。このような反応を化学吸着反応と 言い、このようにして得た単分子膜を化学吸着単分子膜 と言い、化学吸着単分子膜は鏡の実像側表面と強固な化 学結合を介しているため、透光性基体の表面を削り取ら ない限り一般には剥離しない程度の付着強度を有する。 この分子の他端に撥水性基を含有させると、この溌水性 が汚れ防止効果を引き出す。

【0009】本発明の透光性基体材料には前述したよう にガラスを始め、例えばアクリル樹脂、カーポネイト樹 脂等のプラスティックが供されるが、ガラスが最も一般 的であり専ら使用されている。本発明の透光性基体表面 には親水性基が露出している必要があり、親水性基とし ては水酸基、カルポニル基、アミノ基等の活性水素を有 する基があげられる。透光性基体材料表面に親水性基が 少ない場合には、例えば酸素又は窒素雰囲気中での電子 線照射、イオンピーム照射等通常の手法で親水性化して 供される。

【0010】本発明に供される化学吸着単分子膜の構成 分子としては、一端にクロロシラン (- SiCl X₃-) 基又はアルコキシシラン (-S1 (OA) X 3-) 基を含有し、他端に炭化水素基又は弗素置換した 炭素を含有するシラン系界面活性剤が挙げられる。但し 式中のnは1~3の整数であり、Xは水素、低級アルキ ル基又は低級アルコキシ基を表わし、Aは低級アルキル 基を表わす。上記シラン系界面活性剤の内クロルシラン 系界面活性剤は、室温下で化学吸着反応を行え確実に化 学吸着単分子膜が形成できるため好ましい。クロルシラ ン系界面活性剤の内でもトリクロルシラン基(即ち式中 のnが3) であると、吸着分子間でもシロキサン結合を 50 2 Cl2、Cl-(SiCl2O) - SiCl3、H (R

介するため好ましい。また、本発明に供されるシラン系 界面活性剤は、吸着分子密度を向上させるには直鎖状が 好ましい。具体的にはCH₃-(R) -SiC1 X_{3} -, CF_{3} - (CF_{2}) - (R) - $SiC1X_{3}$ -で表わされるクロルシラン系界面活性剤が好ましい。但 し式中pは0または整数、mは0または1、Rは炭素数 1以上のメチレン基、含ピニレン基の炭素数1以上のメ チレン基、含エチニレン基の炭素数1以上のメチレン 基、含シリコン原子の炭素数1以上のメチレン基または 含酸素原子の炭素数1以上のメチレン基の何れか、Xは 水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基、n は0~2の整数である。更に具体的には例えばCH(CH) 9 SiCls, CH2 (CH2)15 SiCls, CH2 CH2 O(CH2)15 SiCls, CH 2 (CH2)2 Si (CH3)2 (CH2)15 SiCl3 CF3 (CF2)7 (CH2)2 SiC la 、 CF3 CH2 O (CH2) 15 Si Cl3 、 CF3 (CH2) 2 Si (CH3) 2 (CH2) 15 S iCl3 、 F(CF2)4 (CH2)2 Si(CH3)2 (CH2)9 SiCl3 、 CF3 COO(C H2)15 SiCl3、CF3 (CF2)5 (CH2)2 SiCl2 等が挙げられる。 又、上記式中のR基がピニレン基またはエチニレン基を 含有すると、触媒、光又は高エネルギー線照射等で不飽 和結合を重合させることにより、分子間に結合が生じよ り強固な単分子膜となるため好ましい。なお、溌水性基 として含フッ化炭素を用いると溌水効果が大きく又溌油 効果も発揮できるため特に好ましい。

【0011】本発明の透光性基体の製造方法としては、 予め成形加工した透光性基体が一般的に供される。な お、特に本発明の透光性基体にクロルシラン系界面活性 剤を用いる場合には、化学吸着単分子膜を形成した後化 学吸着単分子膜を水分に接触させずに洗浄する必要が一 般にはあり、この洗浄工程を経なければ未反応のクロル シラン系界面活性剤が水分と反応し白濁する。

【0012】また、特に本発明でクロルシラン系界面活 性剤を使用する場合には、界面活性剤と水分との反応性 が高いため、非水系の有機溶剤に溶解させる必要があ り、このような溶剤としては例えばn-ヘキサデカン、 トルエン、キシレン、ジシクロヘキシル、四塩化炭素、 クロロホルム等が単独又は複数種混合して用いられる。 クロルシラン系以外のシラン系界面活性剤の場合には、 これ以外に例えばメチルアルコールやエチルアルコール 等も適用できる。

【0013】さらに、本発明の化学吸着単分子膜は、透 光性基体の一方の面にクロロシリル基を含む物質を接触 させ、その後未反応のクロロシリル基を含む物質を洗浄 し、水と反応させ透光性基体表面にシロール基を有した 単分子膜を形成させ、しかる後フッ化炭素を含有するシ ラン系界面活性剤を化学吸着させる方法を採用すると、 表面に露出した親水性基が少ない鏡の場合でも、溌水性 基を含むシラン系界面活性剤を高密度に化学吸着するこ とができるため好ましい。このクロロシリル基を有する 材料としては、例えばSiCla、SiHCla、SiH

1) s- Si (Rz) SiCl (Rs) s- 等が挙げら れ、一般にはC1-Si結合数が多い方がシラン系界面 活性剤を髙密度に化学吸着できるため好ましい。但し式 中nは整数、1及びmは1~3の整数、Ri及びRsは低 級アルキル基、Rxは炭素数1以上のメチレン基であ る。特に、クロロシリル基を含む物質としてSICla を用いれば、分子が小さく水酸基化に対する活性も大き いので、鏡表面を均一に親水化する効果が大きく好まし さらに、本発明の透光性基体は、一方に面だけを 院水性記を含有する化学吸着単分子膜を形成し、他面は 親水性基を有する化学吸着単分子膜を形成し、透光性基 体の両面で異なる性質を呈する基体も提供できる。この 手法としては例えば、クロロシラン基を含む物質を透光 性基体の両面に化学吸着し、クロロシラン基を含む単分 子膜を形成し、この単分子膜を水洗等の手法でシロール 基を表面に折出させ、親水性単分子膜で残しておきたい 面に例えばポリピニルアルコールもしくはブルラン等の 水溶性高分子材料の水溶液を塗布しておき、しかる後発 水性基を含む化学吸着単分子膜を形成し、その後水溶性 高分子材料を水洗除去する手法等がある。

【0014】なお、本発明の化学吸着単分子膜は、一層の単分子膜でもよく又単分子累積膜でも良いが、単分子累積膜の場合には累積層間でも化学結合していることが要求される。

【0015】以下に本発明に関する透光性基体材料としてガラスを挙げ、代表例として自動車のフロントガラスを取り上げ順に説明する。

【0016】 実施例1

まず、加工の終了したフロントガラスを有機溶媒で洗浄した後、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質としてCF3 (CF2)7 (CH2)2SiCl3を用い、非水系の溶媒である80%nーヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルムの混合溶剤に10%の濃度で溶かした溶液を調整し、フロントガラスを2時間程度浸漬した。フロントガラス表面には自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面の水酸基が多数含まれているので、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質の=SiCl基の塩素と、水酸基とが脱塩酸反応しフロントガラス表面全面に亘り(化1)に示す結合が生成され、

[0017] [化1]

フッ素を含む単分子膜2が鏡の表面と化学結合した状態で、図1に示したようにフロントガラス1表面にシロキサン結合を介して化学吸着単分子膜2が一層形成された。この化学吸着単分子膜2の膜厚は、分子構造からお 50

よそ15Åである。なお、単分子膜はきわめて強固に化 学結合しているので、全く剥離することがなかった。

【0018】このフロントガラスを用い実使用を試みたが、処理しないものに比べ汚物の付着を大幅に低減でき、また例え付着した場合にもブラシ等でこする程度で簡単に除去できた。また、このとき、フロントガラス1表面に傷は全く付かなかった。また、油脂分汚れでも除去は水洗のみで可能であった。

【0019】なお、透光性基体の材質が、アクリル樹脂やポリカーポネート樹脂等のプラスチックの場合には、表面を例えば300W10分程度プラズマ処理して表面を酸化し親水性とすること、および吸着液をフレオン溶剤に換えることで同様の技術を用いることが可能であった。

【0020】実施例2

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ない例えば表面を架橋性プラスティックで架橋処理したフロントガラスなどの場合、トリクロロシリル基を含む物質としてSiC 1・を、非水系溶媒のクロロホルム溶媒に1 重量パーセント溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、図2に示したようにフロントガラス11表面には親水性の水酸基(OH基)12が多少とも存在するので表面で脱塩酸反応が生じ、トリクロロシリル基を含む物質のクロロシラン単分子膜が形成された。このようにトリクロロシリル基を含む物質としてSiC 1・を用いれば、フロントガラス11表面に少量の親水性のOH基12しか存在していなくとも、フロントガラス11表面で脱塩酸反応が生じ(化2)のように分子が-Si〇-結合を介して表面に固定される。

[0021]

【化2】

なお、この時一般には未反応のSiCl,もクロロシラ 40 ン単分子膜上に存在するため、その後、クロロホルムの 非水系の溶媒で洗浄して、さらに水で洗浄すると、フロ ントガラス11表面の水酸基と未反応のSiCl,分子 は除去され、図3に示したようにフロントガラス11表 面に(化3)等のシロキサン単分子膜13が得られる。

[0022]

【化3】

なお、このときできた単分子膜13は、フロントガラス 11表面と-SiO-の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られた 10シロキサン単分子膜13は、表面にSiOH結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。

【0023】次に、実施例1で述べた溶液に、この表面にシロキサン単分子膜13の形成されたフロントガラス11を1時間程度浸漬すると、シロキサン単分子膜13表面に(化4)の結合が生成され、図4に示したようにフッ素を含む化学吸着単分子膜14が、下層のシロキサン単分子膜13と化学結合した状態で鏡表面全面に亘りおよそ15人の膜厚で形成できた。

【0024】 【化4】

なお、単分子膜は剥離試験を行なっても全く剥離することがなかった。

【0025】また、本実施例のフロントガラスを用いて 実使用を試みたが、表面の弗素の発水性の効果で水滴の 付着は全くなく、ワックス成分等の流れを想定してワッ クスを含んだアセトンを吹き付けたが、やはり表面に化 学吸着した単分子膜中の弗素の発油性の効果で油は弾か れ曇ることはなく、また汚れも簡単に拭い取れた。

【0026】なお、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を用い、単分子膜を化学吸着する際、防曇効果を付与するため親水性のままで残したい面に耐有機溶媒性の親水性被膜としてポリビニルアルコール水溶液を塗布形成ししておくことで、吸着終了後前配親水性被膜を水洗除去して、図5に示したような一方の表面が撥水撥油防汚性単分子膜14で、他面が親水性の水酸基を有する単分子膜13のフロントガラスが得られた。このガラスで防曇効果を確かめたが、親水性のままで残したガラス面は、全く曇ることがなかった

【0027】また、実施例1では単分子膜一層の場合、 実施例2ではシロキサン単分子膜一層の後弗素を含むシ ラン系界面活性剤層を一層累積した場合を示したが、本 発明の化学吸着単分子膜は一層に限らず多層に累積して 50 もその効果は変化するものではない。

【0028】さらにまた、上記実施例では、含フッ化炭素クロルシラン系界面活性剤として CF_3 (CF_2) $_7$ (CE_4) $_2$ SiC I_3 を用いたが、 $CF_3-(CF_2)-(R)-SiCI$ X_3 -で表わされるクロルシラン系界面活性剤のRの部分に例えばピニレン基(-CH=CH-)やエチニレン基(-C=C-)を付加したり組み込んで置けば、単分子膜形成後 5 メガラド程度の電子線照射で架橋できるので、さらに単分子膜の硬度を向上させることも可能である。

[0030]

【発明の効果】以上述べてきたように、きわめて薄いナノメータレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を透光ガラス表面に形成するため、透光ガラス本来の光沢を損なうことがない。また、この膜はフッ化炭素系単分子膜は撥水撥油性にも優れており、表面の防汚効果を高めることが可能となる。従って、きわめて防汚効果の高い高性能透光ガラスを提供することができる。さらに内面を親水化して置くことにより防曇性効果も得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透光性基体の一実施例であるフロント ガラスを分子レベルまで拡大した断面概念図

【図2】本発明の透光性基体の他の実施例であるフロントガラスの表面を分子レベルまで拡大した断面工程概念

【図3】本発明の透光性基体の他の実施例であるフロントガラスの表面を分子レベルまで拡大した断面工程概念

【図4】本発明の透光性基体の他の実施例であるフロントガラスの表面を分子レベルまで拡大した断面工程概念 図

【図5】本発明の透光性基体の他の実施例であるフロントガラスの表面を分子レベルまで拡大した断面概念図 【符号の説明】

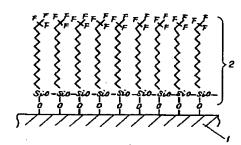
0 1 フロントガラス

- 2 化学吸着单分子膜
- 11 フロントガラス
- 12 水酸基

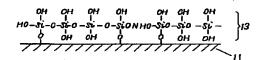
- - - - w A - -

14 化学吸着单分子膜

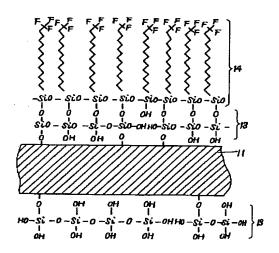
【図1】



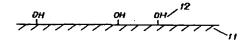
[図3]



【図5】



【図2】



【図4】

